



PCT

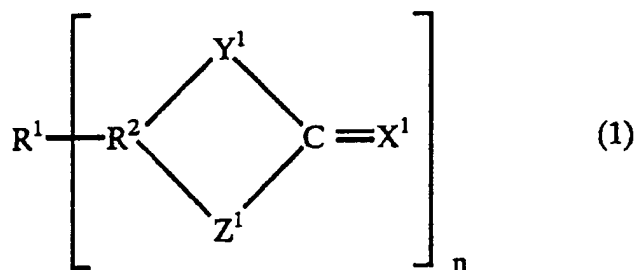
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 59/40, 18/28, 67/04, 73/02, 64/20, 63/78</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/54373</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月28日(28.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01519</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月25日(25.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/124183 1998年4月17日(17.04.98) JP 特願平11/32229 1999年2月10日(10.02.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 金生敏彦(KINSHO, Toshihiko)[JP/JP] 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-22 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, DE, JP, KR, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED ARTICLE THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 硬化性組成物及びその硬化物</p> <div style="text-align: center;"> <p>(1)</p> </div> <p>(57) Abstract A curable composition which has curability even at temperatures as low as -20 to 5 °C, has a low viscosity at a low temperature, and gives a cured article satisfactory in material properties such as water resistance, chemical resistance, and mechanical properties. The composition comprises (A) a heterocyclic compound represented by general formula (1), (B) a compound having per molecule two or more electrophilic groups reactive with a thiol or -S- group, and (C) a compound having two or more nucleophilic groups per molecule. In said formula, n is an integer of 1 to 10; X¹, Y¹, and Z¹ each independently is oxygen or sulfur; R¹ is either a residue of (D) a compound having a cyclic ether group or hydrogen; and R² is a C<sub>2-10</sub> hydrocarbon group.</p>		

# (57)要約

本発明は、 $-20 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の低温下でも硬化性を有し、低温下での粘度が低く、その硬化物が良好な耐水性、耐薬品性、機械的物性等の物性を示す硬化性組成物を提供することを目的とする。

本発明は、下記一般式(1)で表されるヘテロ環含有化合物(A)、チオール基若しくは $-S^-$ 基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B)、及び、求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)からなる硬化性組成物である。



[式中、 $n$ は1~10の整数、 $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $Z^1$ は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子； $R^1$ は環状エーテル基含有化合物(D)の残基又は水素原子； $R^2$ は炭素数2~10の炭化水素基である。]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア		TR トルコ
CC 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 硬化性組成物及びその硬化物

## 技術分野

本発明は硬化性組成物及びその硬化物に関し、さらに詳しくは $-20 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の様な低温でも硬化性を有し、低温下での粘度が低い、常温で迅速に硬化する硬化性組成物及びその硬化物に関する。

## 従来技術

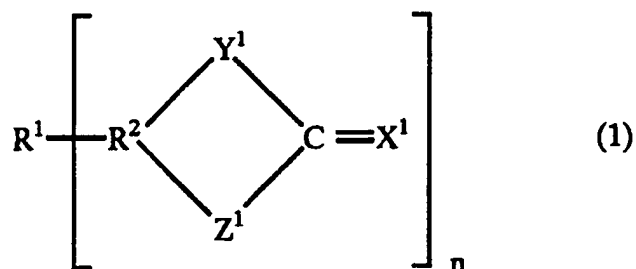
エポキシ樹脂はその機械的物性、電気的特性、接着性、耐薬品性等において優れた性質を有し、接着剤、塗料、ライニング等、種々の工業的用途に使用されている。この一液型の常温硬化システムとして、本発明者らは硬化剤に特殊な複素環化合物を用い、常温で湿気硬化可能で、硬化速度が速く、貯蔵安定性および作業性に優れた一液エポキシ樹脂組成物をすでに提供している（特開平9-188744）。しかしながら、特開平9-188744の一液エポキシ樹脂組成物においても実使用に支障はないが、市場では一液常温硬化システムとして、さらに硬化速度の速い、作業性に優れたシステムが求められている。

## 発明の概要

本発明の一つの目的は $-20^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ の低温下でも硬化性を有する、低温下での粘度が低い硬化性組成物であって、その硬化物が良好な耐水性、耐薬品性、機械的物性等の物性を示す材料を提供することにある。別の目的は常温で迅速に硬化し、粘度が低く且つ貯蔵安定性に優れた一液硬化性組成物であって、その硬化物が良好な耐水性、耐薬品性、機械的物性等の物性を示す材料を提供することにある。本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題を解決したシステムの本発明に到達した。

即ち、本発明〔1〕は、下記一般式（1）で表されるヘテロ環含有化合物（A）、チオール基若しくは $-S^-$ 基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する

化合物（Ｂ）、及び、求核性基を分子中に２個以上有する化合物（Ｃ）からなることを特徴とする硬化性組成物である。



〔式（１）中、 $n$ は１～１０の整数、 $\text{X}^1$ 、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Z}^1$ は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子； $\text{R}^1$ は環状エーテル基含有化合物（Ｄ）の残基又は水素原子； $\text{R}^2$ は炭素数２～１０の炭化水素基である。〕

本発明〔２〕は、前記（Ａ）と（Ｃ）との反応生成物（Ｔ１）からなる、（Ｂ）用の硬化剤である。

また、本発明〔３〕は、この硬化性組成物を硬化させてなる硬化物である。

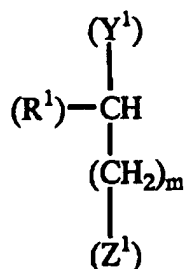
## 発明の詳細な開示

### 〔１〕硬化性組成物

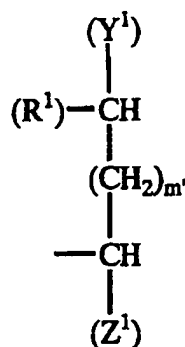
#### （ヘテロ環含有化合物（Ａ））

本発明〔１〕において、ヘテロ環含有化合物（Ａ）は、前記一般式（１）で示される。式中、 $n$ は１～１０、好ましくは２～８の整数、 $\text{X}^1$ 、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Z}^1$ は、それぞれ酸素又は硫黄原子である。好ましくは $\text{X}^1$ が硫黄原子（Ｓ）で、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Z}^1$ の一方が硫黄原子（Ｓ）で他方が酸素原子（Ｏ）である。

$\text{R}^2$ は炭素数２～１０の炭化水素基であり、３価の炭化水素基：

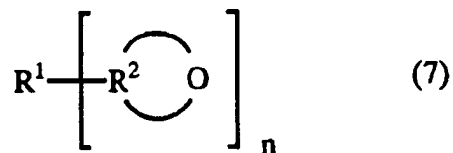


( $m$ は1～9の整数)、又は、4価の炭化水素基：



( $m'$ は0～8の整数)で示される基である。上記3価の炭化水素基としては、例えば $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられ、上記4価の炭化水素基としては、例えば $>CHCH<$ 、 $>CHCH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH<$ 、 $>CHCH_2CH_2CH_2CH<$ 等が挙げられる。好ましくは、3価の炭化水素基であり、特に好ましくは $>CHCH_2-$ 、 $>CHCH_2CH_2-$ である。

$R^1$ は水素原子または環状エーテル基含有化合物(D)の残基である。上記環状エーテル基含有化合物(D)は一般式(7)で示される。



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $n$  は一般式 (1) と同じである。]

一般式 (7) において、 $R^2$  は、環状エーテル基中の酸素原子以外の環を構成する残基である。環状エーテル基としては、環内に酸素原子を 1 個有するものならば特に限定されず、また、環状エーテル基含有化合物 (D) は、例えば分子内に上記環状エーテル基を 1 ~ 10 個有する化合物があげられる。

環状エーテル基含有化合物 (D) の例としては、後述するエポキシ基含有化合物 (D1)、およびオキセタン化合物 (D2) 等が挙げられ、好ましくは、エポキシ基含有化合物 (D1) である。

エポキシ基含有化合物 (D1) としては、モノエポキサイド (d11) と分子中にエポキシ基を 2 個以上有するポリエポキサイド (D11) とがある。モノエポキサイド (d11) の場合は、一般式 (7) において  $n$  が 1 の場合であり、ポリエポキサイド (D11) の場合は、 $n$  が 2 以上の場合である。

モノエポキサイド (d11) としては、分子中に 1 個のエポキシ基を有していれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては以下のものが挙げられる。例えば、炭素数 2 ~ 24 の炭化水素系オキシド (エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、炭素数 5 ~ 24 の  $\alpha$ -オレフィンオキシド、スチレンオキシド等)、炭素数 3 ~ 10 の炭化水素のグリシジルエーテル ( $n$ -ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル等)、炭素数 3 ~ 30 のモノカルボン酸のグリシジルエステル (グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等)、エピクロルヒドリン、エピブromoヒドリン等のエピハロヒドリン及びグリシドール等の水酸基含有オキシド等が挙げられる。好ましいのは炭素数 2 ~ 24 の炭化水素系オキシド、炭素数 3 ~ 10 の炭化水素のグリシジルエーテルである。

ポリエポキサイド (D11) は、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。好ましい

のは、分子中にエポキシ基を2～6個有するものである。ポリエポキサイド(D 1 1)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、通常65～1000であり、好ましいのは90～500である。エポキシ当量が1000以下であると、架橋構造がルーズにならず硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が良好であり、一方、エポキシ当量が65以上であると硬化物の耐水性、耐薬品性、機械強度等が良好な架橋構造となる。

ポリエポキサイド(D 1 1)の例としては、下記(D 1 1-1)から(D 1 1-5)が挙げられる。

(D 1 1-1) グリシジルエーテル型

(i) 2価フェノール類のジグリシジルエーテル

炭素数6～30の2価フェノール類のジグリシジルエーテル例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル等；

(ii) 3～6価又はそれ以上の、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル

炭素数6～50又はそれ以上で、分子量250～3000の3～6価又はそれ以上の多価フェノール類のポリグリシジルエーテル例えば、ピロガロールトリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

テトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-tert-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂(分子量400~5000)のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂(分子量400~5000)のグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によつて得られるポリフェノール(分子量400~5000)のポリグリシジルエーテル、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られる分子量400~5000のポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

(iii) 脂肪族2価アルコールのジグリシジルエーテル

炭素数2~100、分子量150~5000のジオールのジグリシジルエーテル例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(分子量150~4000)ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール(分子量180~5000)ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール(分子量200~5000)ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド〔エチレンオキシド又はプロピレンオキシド(1~20モル)〕付加物のジグリシジルエーテル等；

(vi) 3~6価又はそれ以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル  
炭素数3~50又はそれ以上で、分子量92~10000の3~6価又はそれ以上の多価アルコール類のグリシジルエーテル例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリ(n=2~5)グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

(D11-2) グリシジルエステル型



炭素数 6 ～ 20 又はそれ以上で、2 ～ 6 価又はそれ以上の芳香族ポリカルボン酸のグリシジルエステル、及び炭素数 6 ～ 20 又はそれ以上で、2 ～ 6 価又はそれ以上の脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルが挙げられる。

(I) 芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸類のグリシジルエステルとしては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等；

(II) 脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルとしては、上記フェノール系のグリシジルエステルの芳香核水添加物、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルピメレート、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体(重合度は例えば 2 ～ 10)、トリカルバリル酸トリグリシジルエステル等が挙げられる。

#### (D11-3) グリシジルアミン型

炭素数 6 ～ 20 又はそれ以上で、2 ～ 10 又はそれ以上の活性水素原子をもつ芳香族アミン類のグリシジルアミンおよび脂肪族、脂環式若しくは複素環式アミン類のグリシジルアミンが挙げられる。

芳香族アミン類のグリシジルアミンとしては、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジエチルジフェニルメタン、N, N, O-トリグリシジルアミノフェノール等が挙げられる。

脂肪族アミンのグリシジルアミンとしては N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

脂環式アミンとしては N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミンの水添化合物等が挙げられる。

複素環式アミンのグリシジルアミンとしては トリスグリシジルメラミン等が挙

げられる。

(D 1 1 - 4) 鎖状脂肪族エポキサイド

炭素数 6 ~ 5 0 又はそれ以上で 2 ~ 6 価又はそれ以上の鎖状脂肪族エポキサイド、例えばエポキシ当量 1 3 0 ~ 1, 0 0 0 のエポキシ化ポリブタジエン (分子量 9 0 ~ 2, 5 0 0)、エポキシ化大豆油 (分子量 1 3 0 ~ 2, 5 0 0) 等が挙げられる。

(D 1 1 - 5) 脂環式エポキサイド

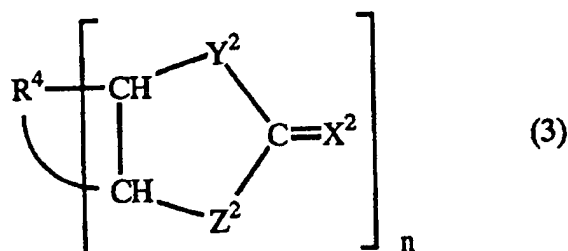
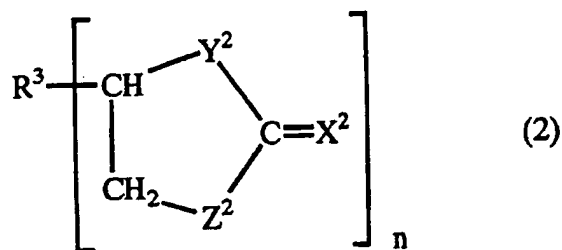
炭素数 6 ~ 5 0 又はそれ以上で、分子量 9 0 ~ 2 5 0 0、エポキシ基の数 1 ~ 4 又はそれ以上の脂環式エポキサイド例えば、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4 エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス (3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、およびビス (3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) ブチルアミン等が挙げられる。また、前記フェノール類のエポキシ化合物の核水添化物も含む。

なお (D 1 1 - 1) ~ (D 1 1 - 5) 以外のものでも、活性水素と反応可能なグリシジル基をもつエポキシ樹脂であれば使用できる。又、これらのポリエポキサイド (D 1 1) は、二種以上併用できる。これらのうち、好ましいのはグリシジリエーテル型 (D 1 1 - 1)、およびグリシジリエステル型 (D 1 1 - 2) であり、特に好ましいのは、グリシジリエーテル型 (D 1 1 - 1) である。(D 1 1 - 1) の内、好ましいのは 2 価フェノール類、2 価脂肪族アルコールのジグリシジリエーテルである。

オキセタン化合物 (D 2) としては、炭素数 6 ~ 2 0 の脂肪族系オキセタン化合物 (3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン等)、炭素数 7 ~ 3 0 の芳香族系オキセタン化合物 (ベンジルオキセタン、キシリレンビスオキセタン等)、炭素数 6 ~ 3 0 の脂肪族カルボン酸系オキセタン化合物 (アジペートビスオキセタン等)、炭素数 8 ~ 3 0 の芳香族カルボン酸系オキセタン化合物 (テレフタレートビスオキセタン等)、炭素数 8 ~ 3 0 の脂環式カルボン酸系オキセタン化

合物（シクロヘキサンジカルボン酸ビスオキセタン等）、芳香族イソシアネート系オキセタン化合物〔後述の（B 2）のオキセタン、MDI ビスオキセタン等〕、炭素数 2 ～ 20 の硫黄系オキセタン化合物〔チイラン、2-メチルチイラン、2, 2-ジメチルチイラン、2-ヘキシルチイラン、2-フェニルチイラン等〕等が挙げられる。

環状エーテル基含有化合物（D）としてエポキシ基含有化合物（D 1）を使用したヘテロ環含有化合物（A 1）は、下記一般式（2）、（3）で示される。



式中、n は 1 ～ 10 の整数。X<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup> はそれぞれ独立に硫黄原子又は酸素原子であり、好ましくは X<sup>2</sup> は硫黄原子で、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup> は一方が硫黄原子で他方が酸素原子であり、より好ましくは、X<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup> が硫黄原子、Y<sup>2</sup> が酸素原子である。R<sup>3</sup> はポリエポキシサイド（B 1）またはモノエポキシサイド（d 1 1）の残基である。R<sup>4</sup> は（D 1 1-5）の残基である。ポリエポキシサイド（B 1）は、脂環式エポキシサイド（D 1 1-5）以外のポリエポキシサイド（D 1 1）である。

本発明の組成物中のヘテロ環含有化合物（A）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、環状エーテル基含有化合物（D）の環状エーテル基に対し、0.5 ～ 10 倍当量の二硫化炭素、二酸化炭素、硫化カルボニル等、好ましくは二硫

化炭素とを、溶剤中、触媒存在下で、反応させることにより得られる。

上記ヘテロ環含有化合物(A1)の製造方法は、環状エーテル基含有化合物(D)として、上述したエポキシ基含有化合物(D1)を使用することである。

溶剤としては、反応を阻害せず、原料および生成物を溶解するものなら特に制限はなく、通常、非プロトン性溶剤が使用される。例えば、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルセロソルブ、ジオキソラン、トリオキサン、ジブチルセロソルブ、ジエチルカービトール、ジブチルカービトール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等)、その他極性溶剤(アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等)等が挙げられ、好ましくは、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル等である。

触媒は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物であり、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウム、塩化カリウム、臭化カルシウム等が挙げられ、好ましくは、臭化リチウムである。触媒の量は、(D)の環状エーテル基に対し、0.001~1.0倍当量である。好ましくは0.01~0.1倍当量である。

反応温度は、通常、0~100℃、好ましくは、20~70℃である。

ヘテロ環含有化合物(A)の重量平均分子量は120~12,000であり、好ましくは200~8,000である。ヘテロ環当量は通常120~1,200であり、好ましくは200~800である。ヘテロ環含有化合物(A)の25℃での粘度は、通常20,000mPa・s以下であり、好ましくは10,000mPa・s以下、より好ましくは5,000mPa・s以下であり、特に好ましくは1,000mPa・s以下である。

上記の様にして得られるヘテロ環含有化合物(A)は具体的には表1に記載したものが挙げられる。

表 1

No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	Z <sub>1</sub>
1	メチル基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
2	トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
3	水素	$>\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	S	O	S
4	グリシジルメタクリレートからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
5	n-ブチルグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
6	2-エチルヘキシルグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
7	ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エポキシ当量190)からエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
8	フタル酸ジグリシジルエステルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	S
9	アジペートビスオキセタンからオキセタン基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	S	O	S
10	2-エチルヘキシルグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	O	O	S
11	2-エチルヘキシルグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	O	S	S
12	2-エチルヘキシルグリシジルエーテルからエポキシ基を除いた残基	$>\text{CHCH}_2-$	S	O	O
13	メチル基	$>\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	S	O	S

(チオール基若しくは $-S^-$ 基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B))

チオール基若しくは $-S^-$ 基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B)の求電子基としては、エポキシ基、イソシアネート基、酸無水物基、酸ハライド基、オキサゾリン基、環状カーボネート基、不飽和カルボン酸基及びアリル基からなる群から選ばれる基の少なくとも1種である。(B)としては、

ポリエポキサイド (B 1)、ポリイソシアネート (B 2)、ポリ酸無水物 (B 3)、ポリ酸ハライド (B 4)、ポリオキサゾリン (B 5)、ポリ環状カーボネート (B 6)、不飽和カルボン酸ポリエステル (B 7) 及びポリアリル化合物 (B 8) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられ、好ましくはポリエポキサイド (B 1) である。

ポリエポキサイド (B 1) は前記のポリエポキサイド (D 1 1) と同じものが挙げられ、例えば、グリシジルエーテル (D 1 1-1)、グリシジルエステル (D 1 1-2)、グリシジルアミン (D 1 1-3)、鎖状脂肪族エポキサイド (D 1 1-4) 及び脂環式エポキサイド (D 1 1-5) からなる群より選択される少なくとも 1 種が例示できる。

該化合物 (B 2) ~ (B 8) の具体例としては、以下のものが挙げられる。

ポリイソシアネート (B 2) ; 炭素数 (NCO 基中の炭素数を除く) 6 ~ 20、官能基数 2 個又はそれ以上の芳香族ポリイソシアネート及びその粗製物 [2, 4-および 2, 6-トリレンジイソシアネート (TDI)、粗製 TDI、2, 4'-および 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製 MDI、ポリアリールポリイソシアネート (PAPI)、等] ; 炭素数 2 ~ 18、官能基数 2 個又はそれ以上の脂肪族ポリイソシアネート [ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、リジンイソシアネート等] ; 炭素数 4 ~ 15、官能基数 2 個又はそれ以上の脂環式ポリイソシアネート [イソフォロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルジイソシアネート等] ; 炭素数 8 ~ 15、官能基数 2 個又はそれ以上の芳香脂肪族ポリイソシアネート [キシリレンジイソシアネート等] ; これらのポリイソシアネートの変性物 [ウレタン基、カルボイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュウレット基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、オキサドリドン基含有変性物等] およびこれらの 2 種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、TDI、4, 4'-MDI、IPDI および HDI である。

ポリ酸無水物 (B 3) ; 炭素数 8 ~ 18、カルボキシル基数 2 ~ 4 の脂環式酸無水物、例えば、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等、炭素数 6 ~ 30、官能基数 2 ~ 6 の芳香族酸無水物、たとえば、無水ピロメリット酸、ベンゾフ

エノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリメリテート等が挙げられる。これらの内好ましいのは、炭素数 8 ～ 18、カルボキシル基数 2 ～ 4 の脂環式酸無水物である。

ポリ酸ハライド (B 4) ; 炭素数 8 ～ 100、2 ～ 6 価又はそれ以上のポリカルボン酸のハロゲン化物例えば、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルナジック酸、ドデシルコハク酸、トリメリット酸、ポリアゼライン酸 (重合度 2 ～ 10) 等のハロゲン化物 (クロライド、ブロマイド、アイオダイド等) が挙げられる。これらの内好ましいのは、フタル酸、テトラヒドロフタル酸のハロゲン化物 (特にクロライド) である。

ポリオキサゾリン (B 5) ; N-ヒドロキシアルキル (炭素数 1 ～ 30) -オキサゾリジンとポリイソシアネート (B 2) との反応物、N-ヒドロキシアルキル (炭素数 1 ～ 30) -オキサゾリジンとポリカルボン酸のエステル等が挙げられる。使用される N-ヒドロキシアルキル-オキサゾリジンは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のアルデヒドまたはケトンとジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ-sec-ブタノールアミン等のジアルカノールアミンとの反応によって得られる。ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸等の炭素数 2 ～ 100 であり、2 価又はそれ以上の有機酸が挙げられる。

ポリ環状カーボネート (B 6) ; ポリエポキシサイド (B 1) と二酸化炭素とを反応させて得られる化合物等が挙げられる。

不飽和カルボン酸ポリエステル化合物 (B 7) ; 後述するポリオール (F) と (メタ) アクリル酸とのエステル化反応によって得られる化合物等が挙げられる。

ポリアリル化合物 (B 8) ; 2 ～ 6 価またはそれ以上のポリカルボン酸とアリルアルコールとのポリエステルやトリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

(求核性基を2個以上有する化合物(C))

分子中に求核性基を2個以上有する化合物(C)としては、ポリオール(F)、ポリアミノ化合物(C1)及びその前駆体(C2)並びにポリチオール(C3)からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。なお、これらの化合物中の求核性基からプロトンが解離して生成したイオンも本発明の範囲内である。これらのうち、好ましいのはポリアミノ化合物(C1)又はその前駆体(C2)である。

分子中に求核性基を2個以上有する化合物(C)の求核性基としては、Swain-Scottの求核性パラメーター $n_{CH_3I}$ (J. Am. Chem. Soc., 90巻, 17号, 319頁, 1968年)が0~12の範囲のものであれば特に限定されず、例えば、水酸基、1, 2, 3級アミノ基、チオール基、スルフィド基、ホスフィン基、アルシン基、有機セレン基、ヒドロキサイド基、フェノキサイド基、ハロゲン陰イオン(例えばクロライドアニオン)、カルボン酸イオン(例えば酢酸アニオン)等が挙げられる。

ポリオール(F)としては、分子内に水酸基を2個以上有する化合物なら特に限定されないが、2~8価の多価アルコール(F-1)、ポリアルキレンエーテルポリオール(F-2)、ポリエステルポリオール(F-3)、重合体ポリオール(F-4)、ポリブタジエンポリオール(F-5)、ひまし油系ポリオール(F-6)、アクリルポリオール(F-7)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記2~8価の多価アルコール(F-1)としては、炭素数2~12のエーテル基を有していてもよい炭化水素系多価アルコールが挙げられる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、2, 2-ビス(4, 4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の2価アルコール; グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール; ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、



マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖等の4～8価のアルコール等が挙げられる。

ポリアルキレンエーテルポリオール(F-2)としては、官能基数2～8の活性水素原子含有多官能化合物(a)にアルキレンオキサイド(以下AOと略記)が付加した構造の化合物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリアルキレンエーテルポリオール(F-2)の数平均分子量は、通常500～20,000、好ましくは500～10,000、更に好ましくは1,000～3,000である。

活性水素原子含有多官能化合物(a)としては、多価アルコール(a1)、多価フェノール類(a2)、アミン類(a3)、ポリカルボン酸(a4)、リン酸類(a5)、ポリチオール(a6)等が挙げられる。

多価アルコール(a1)；前述の2～8価の多価アルコールと同じものが挙げられる。

多価フェノール類(a2)としては、炭素数6～15、官能基数2～3のフェノール類、たとえばピロガロール、カテコール、ヒドロキノン等の多価フェノールのほかビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類等が挙げられる。

アミン類(a3)としては、炭素数1～20のアルキルアミン類(ブチルアミン等)、アニリン等のモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の炭素数2～10又はそれ以上の2～8価又はそれ以上の脂肪族ポリアミン；ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報記載の複素環式ポリアミン類；ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン、ポリフェニルメタンポリアミン等の芳香族ポリアミン；およびモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のモノー、ジー又はトリーのアルカノール(炭素数2～4)アミン類等が挙げられる。

ポリカルボン酸 (a 4) としては、炭素数 4 ~ 10、官能基数 2 ~ 3 のカルボン酸、たとえばコハク酸、アジピン酸等の脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸があげられる。

リン酸類 (a 5) としては磷酸、ホスホン酸等が挙げられる。またポリチオール (a 6) としては前記グリシジル基含有化合物と硫化水素との反応で得られる多価ポリチオール等が挙げられる。

上述した活性水素原子含有化合物 (a) は 2 種以上使用することもできる。

活性水素原子含有化合物 (a) に付加する AO としては、前記した炭素数 2 ~ 25 の炭化水素系オキサイド例えばエチレンオキサイド (EO), プロピレンオキサイド (PO), 1, 2-, 2, 3-もしくは 1, 3-ブチレンオキサイド, テトラヒドロフラン (THF), スチレンオキサイド、 $\alpha$ -オレフィンオキサイドやエピクロルヒドリン等があげられる。

AO は単独でも 2 種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加 (チップ型、バランス型、活性セカンダリー型等) でもランダム付加でも両者の混合系 (ランダム付加後にチップしたもの: 分子中に任意に分布されたエチレンオキサイド鎖を 0 ~ 50 重量% (好ましくは 5 ~ 40 重量%) 有し、0 ~ 30 重量% (好ましくは 5 ~ 25 重量%) の EO 鎖が分子末端にチップされたもの) でもよい。

これらの AO のうちで好ましいものは EO 単独, PO 単独, THF 単独, PO および EO の併用, PO 及び / 又は EO と THF の併用 (併用の場合、ランダム, ブロックおよび両者の混合系) である。

また、該 (F-2) の官能価は、通常 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 3、とくに好ましくは 2 である。(F-2) の不飽和度は少ない方が好ましく、通常 0.1 meq/g 以下、好ましくは 0.05 meq/g 以下、さらに好ましくは 0.02 meq/g 以下である。また、該 (F-2) の第 1 級水酸基含有率は特に限定されないが、好ましくは 30 ~ 100%、更に好ましくは 50 ~ 100%、特に好ましくは 70 ~ 100% である。

ポリエステルポリオール (F-3) には、低分子ジオール及び / 又は分子量 1000 以下のポリアルキレンエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオール、ラクトンの開環重合により得られるポリラク

トンジオール、低分子ジオールと低級アルコール（メタノールなど）の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカーボネートジオールなどが含まれる。

上記低分子ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール；環状基を有する低分子ジオール類〔たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの：ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン、ビスフェノールAのEO付加物等〕、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

また、分子量1, 000以下のポリアルキレンエーテルジオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

また、ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など）、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステルなど〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられ；ラクトンとしては $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのポリエステルポリオール（F-3）の具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール等のポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオールまたはトリオール等のポリラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等のポリカーボネートジオールが挙げられる。

重合体ポリオール（F-4）としては、ポリオール（前記ポリアルキレンエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオール）中で、ラジカル重合性モノ

マー〔例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル及びこれらの2種以上の混合物など〕を重合させ、該重合体を微分散させたものが挙げられる。

重合反応終了後は、有機溶媒、重合開始剤の分解生成物や未反応モノマー等の不純物を、慣用手段により除くのが望ましい。

こうして得られる重合体ポリオール(F-4)は、通常30～70%、好ましくは40～60%、更に好ましくは45～55%、最も好ましくは50～55%の重合した全モノマー、すなわち重合体がポリオールに分散した、半透明ないし不透明の白色ないし黄褐色の分散体である。

ポリブタジエンポリオール(F-5)としては、1,2-ビニル構造を有するもの、1,2-ビニル構造と1,4-トランス構造とを有するもの、および1,4-トランス構造を有するものが挙げられる。1,2-ビニル構造と1,4-トランス構造の割合は種々に変えることができ、例えばモル比で100:0～0:100である。またポリブタジエングリコール(F-5)にはホモポリマーおよびコポリマー(スチレンブタジエンコポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマーなど)、並びにこれらの水素添加物(水素添加率:例えば20～100%)が含まれる。該ポリブタジエングリコール(F-5)の数平均分子量は通常500～10,000である。

ひまし油系ポリオール(F-6)としては、ひまし油および変性ひまし油(トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールで変性されたひまし油など)が挙げられる。

アクリルポリオール(F-7)としては、(メタ)アクリル酸に炭素数2～4のアルケンオキサイドが1～100モル付加した化合物の重合したもの、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2～100)モノアクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2～100)モノアクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2～100)モノメタクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2～100)モノメタクリレート、が挙げられる。これらは単独の重合でもよ

いし、これらと共重合したものでもよい。共重合する場合は、相手の共重合するモノマーは特に限定はないが、例えば炭素数1～30の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル〔例えばメチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等〕及び炭素数6～30の炭化水素系ビニルモノマー〔例えばスチレン、ブタジエン等〕等が挙げられる。

アクリルポリオール（F-7）の数平均分子量は通常500～10,000である。

ポリオール（F）の当量（水酸基当りの分子量）は、通常100～10,000、好ましくは250～5,000、更に好ましくは500～1,500である。

ポリアミノ化合物（C1）又はその前駆体（C2）は、分子中に1級アミノ基および／または2級アミノ基に由来する活性水素を2個以上有する化合物又はその前駆体であれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは、分子中に1級アミノ基および／または2級アミノ基に由来する活性水素を2～10個有する化合物又はその前駆体であり、更に好ましくは、3～6個有する化合物又はその前駆体である。ポリアミノ化合物（C1）又はその前駆体（C2）の活性水素当量（活性水素1個当りの分子量）は、通常15～500であり、好ましいのは20～200である。活性水素当量が、500以下であると、架橋構造がルーズにならず硬化物の耐薬品性、機械的強度等の物性も良好であり、一方、活性水素当量が15以上であると硬化物の耐薬品性、機械的強度等の物性が良好である。前駆体（C2）の場合はそれがアミノ化合物になったとした場合の活性水素当量である。

（C1）のポリアミノ化合物の例としては、以下の（P1）～（P9）がそれぞれ挙げられる。

（P1）脂肪族ポリアミン類（炭素数2～18、官能基数2～7、分子量60～500）：

（i）脂肪族ポリアミン〔炭素数2～6のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン〔

ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等）]；

(i i) これらのアルキル（炭素数1～4）またはヒドロキシアルキル（炭素数2～4）置換体〔ジアルキル（炭素数1～3）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2，5－ジメチル－2，5－ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど〕；

(i i i) 脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン〔3，9－ビス（3－アミノプロピル）－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなど〕；

(i v) 芳香環含有脂肪族アミン類（炭素数8～15）（キシリレンジアミン、テトラクロル－p－キシリレンジアミン等）；

(P 2) 脂環式ポリアミン（炭素数4～15、官能基数2～3）：

1，3－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4，4′－メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニリン）等；

(P 3) 複素環式ポリアミン（炭素数4～15、官能基数2～3）：

ピペラジン、N－アミノエチルピペラジン、1，4－ジアミノエチルピペラジン、1，4ビス（2－アミノ－2－メチルプロピル）ピペラジン等；

(P 4) 芳香族ポリアミン類（炭素数6～20、官能基数2～3、分子量100～1000）：

(i) 非置換芳香族ポリアミン〔1，2－、1，3－及び1，4－フェニレンジアミン、2，4′－及び4，4′－ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3，4－ジアミノフェニル）スルホン、2，6－ジアミノピリジン、m－アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン－4，4′，4″－トリアミン、ナフチレンジアミン等；

(i i) 核置換アルキル基〔メチル，エチル，n－およびi－プロピル、ブチ

ル等の炭素数C 1～C 4 アルキル基)を有する芳香族ポリアミン、例えば2, 4-及び2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等]、及びこれらの異性体の種々の割合の混合物；

(i i i) 核置換電子吸引基(C l, B r, I, F等のハロゲン；メトキシ、

エトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミン〔メチレンビス-*o*-クロロアニリン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、2-クロロ-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブロモ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブロモ-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）デカン、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）テルリド、ビス（4-アミノフェニル）セレニド、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス（2-ヨードアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-ブロモアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-フルオロアニリン）、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン等〕；

（i v）2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記（i）～（i i i）の芳香族ポリアミンの-NH<sub>2</sub>の一部または全部が-NH-R'（R'はアルキル基例えばメチル、エチル等の低級アルキル基）で置き換ったもの〕〔4, 4'-ジ（メチルアミノ）ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン等〕；

（P 5）ポリアミドポリアミン：

ジカルボン酸（ダイマー酸等）と過剰の（酸1モル当り2モル以上の）ポリアミン類（官能基数2～7の上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等）との縮合により得られるポリアミドポリアミン（数平均分子量200～1000）等；

（P 6）ポリエーテルポリアミン：

ポリエーテルポリオール（前述のポリアルキレングリコール等）のシアノエチル化物の水素化物（分子量100～1000）等；

（P 7）エポキシ付加ポリアミン：



エポキシ化合物（上記ポリエポキサイド（B 1）、並びに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル等のモノエポキサイド）1モルをポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等）に1～30モル付加させることによって得られるエポキシ付加ポリアミン（分子量100～1000）等；

（P 8）シアノエチル化ポリアミン；

アクリロニトリルとポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等）との付加反応により得られるシアノエチル化ポリアミン、（ビスシアノエチルジエチレントリアミン等）（分子量100～500）等；

（P 9）その他のポリアミン化合物；

（i）ヒドラジン類（ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン等）；

（i i）ジヒドラジッド類（コハク酸ジヒドラジッド、アジピン酸ジヒドラジッド、イソフタル酸ジヒドラジッド、テレフタル酸ジヒドラジッド等）；

（i i i）グアニジン類（ブチルグアニジン、1-シアノグアニジン等）；

（i v）ジシアンジアミド等；

並びにこれらの2種以上の混合物。

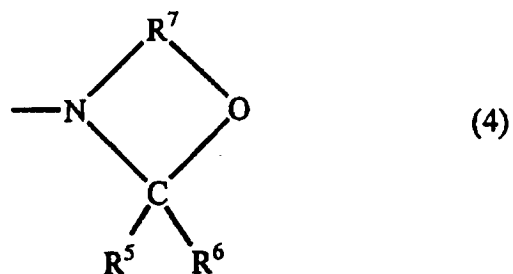
上記（P 1）～（P 9）のうち、本発明の硬化性組成物に高速硬化性を与えるために、好ましいのは、（P 1）、（P 2）、（P 3）、（P 4）および（P 5）であり、特に好ましいのは、（P 1）及び（P 4）である。

上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物（C）としてポリアミノ化合物の前駆体（C 2）を使用した場合、ポリアミノ化合物の前駆体（C 2）は水との反応により1級又は2級のアミノ基を生成する化合物であり、水の混入がなければ安定であるので、本発明の硬化性組成物を一液硬化性組成物とすることができる。

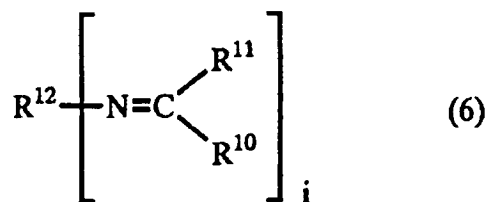
上記ポリアミノ化合物の前駆体（C 2）としては、1級又は2級アミンとカルボニル化合物の脱水縮合物等を挙げることができる。

上記1級又は2級アミンとカルボニル化合物の脱水縮合物としては、分子内に下記一般式（4）で示される複素環基を少なくとも2個有する複素環含有化合物（C 2 1）、分子内に下記一般式（6）で示されるケチミン化合物（C 2 2）、

ポリイソシアネート（C 2 3）等を挙げることができる。好ましくは、分子内に下記一般式（4）で示される複素環基を少なくとも2個有する複素環含有化合物（C 2 1）、及び、分子内に下記一般式（6）で示されるケチミン化合物（C 2 2）であり、より好ましくは、分子内に下記一般式（4）で示される複素環基を少なくとも2個有する複素環含有化合物（C 2 1）である。



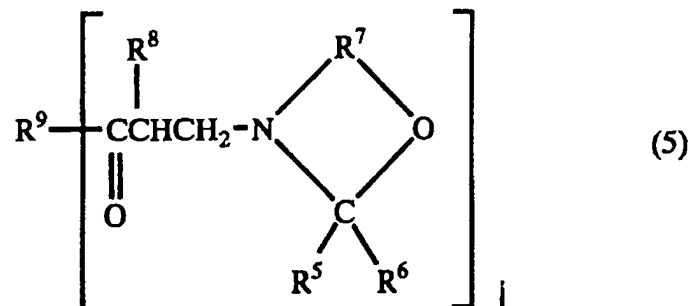
式中、 $R^5$  と  $R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖もしくは分岐の炭素数1～6のアルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～8のアリール基もしくはアラルキル基であり、 $R^5$  と  $R^6$  が結合して炭素数5～7のシクロアルキル環を形成していてもよい。 $R^7$  は炭素数1～10のアルキレン基を表す。



式中、 $i$  は2～10の整数； $R^{10}$  と  $R^{11}$  はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～8のアリール基もしくはアラルキル基であり、 $R^{10}$  と  $R^{11}$  が結合して炭素数5～7のシクロアルキル環を形成していてもよい。 $R^{12}$  は、ポリアミノ化合物（C 1）の残基である。

上記複素環含有化合物（C 2 1）は、分子内に一般式（4）で示される複素環基を少なくとも2個有するものであれば特に制限されないが、好ましくは下記一

般式(5)で示される化合物である。



式中、 $j$ は2～10の整数、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は上記一般式(4)と同じである。 $\text{R}^8$ は、水素原子またはメチル基である。 $\text{R}^9$ は、ポリアミノ化合物(C1)またはポリオール(F)の残基である。

一般式(4)で表される複素環含有化合物(C21)において、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ としては、水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、*iso*-イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基；ビニル基、アリル基、メタリル基、イソプロペニル基、プロペニル基；フェニル基；ベンジル基等が挙げられる。また、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ が結合している炭素原子が一緒になったシクロペンチル環、シクロヘキシル環及びシクロヘブチル環が挙げられる。これらのうち硬化速度の点から、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ の少なくとも一方が水素原子、または炭素原子数1ないし3個の直鎖もしくは分岐アルキル基であることが好ましく、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ の少なくとも一方が水素原子、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

$\text{R}^7$ としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基及びオクタメチレン基等が例示される。このうち硬化速度の点から炭素数1～4のアルキレン基であるエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基及びペンタメチレン基が好ましい。

上記一般式(5)で表される化合物において、 $R^8$ はメチル基であることが好ましい。 $R^8$ がメチル基である場合、メタクリル構造を有することになり、アクリル構造と比較して耐加水分解性がより優れたものとなる。

一般式(5)で表される化合物は、数平均分子量は通常400～20,000であり、600～2,000であることが好ましい。粘度(25℃)は通常200～20万cPであり、400～5万cPであることが好ましい。複素環当量は、通常150～2,000であり、150～500であるのが好ましい。

上記一般式(4)で表される複素環含有化合物(C21)は、通常分子内に少なくとも一つのヒドロキシアルキル基と結合した二級アミンを有する化合物と分子内にケトンまたはアルデヒド基を有する化合物を脱水縮合反応させることにより得られるものであり、水分の存在下で容易にヒドロキシアルキル基と結合した二級アミンと該当するケトンまたはアルデヒドを生成し、エポキシ樹脂の硬化剤として働く。このため複素環含有化合物(C21)は、外部から水の混入がなければ化合物(B)と混合させた系でも安定であり、一液硬化性組成物用の硬化剤として非常に有用なものとなる。

上記一般式(5)で表される化合物は、分子内に少なくとも一つのヒドロキシアルキル基と結合した二級アミンを有する化合物と分子内にケトン若しくはアルデヒド基を有する化合物を脱水縮合反応させる上述の方法か、又は、(メタ)アクリル酸エステルにアルカノールアミンをマイケル付加したものと分子内にケトン若しくはアルデヒド基を有する化合物を脱水縮合反応させた後このものをポリアミノ化合物(C1)又はポリオール(F)と反応させる方法等により得ることができる。後者の方法において、マイケル付加反応は、生成した2級アミンが(メタ)アクリロイルオキシ基に付加して3級アミンを副生する反応が殆ど起こらないために、一液硬化性組成物としたときに貯蔵安定性を著しく向上することができる。

上記一般式(6)で表されるケチミン化合物(C22)もまた、水との反応により1級又は2級のアミノ基を生成する化合物である。上記一般式(6)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ としては、上記一般式(4)の $R^5$ 及び $R^6$ として例示されたもの等を挙げることができる。

上記一般式(6)で表されるケチミン化合物(C22)の製造方法としては特に限定されず、例えば、ポリアミノ化合物(C1)とカルボニル化合物とを脱水縮合反応させることにより得ることができる。

上記ポリイソシアネート(C23)もまた、水との反応により1級または2級のアミノ基を生成する化合物である。上記ポリイソシアネート(C23)としては、前記(B2)と同じものが使用できる。

本発明の求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)としては、ポリチオール(C3)を使用することもできる。上記ポリチオール(C3)としては、炭素数1~20、官能基数2又はそれ以上のアルキルチオール化合物、例えば1,4-ブタンジチオール、1,8-オクタジエンジチオール等。ポリエポキシサイド(B1)と硫化水素との反応によって得られるチオール；炭素数2~20、SH基数2又はそれ以上のメルカプトカルボン酸(メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸、メルカプトヘキサン酸、メルカプトオクタン酸、メルカプトステアリン酸等)とポリオール(F)とのエステル化物等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、ポリエポキシサイド(B1)と硫化水素との反応によって得られるチオールである。

上記ヘテロ環含有化合物(A)のX<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup>が全て酸素原子の場合は、上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物としてポリチオール(C3)を使用することとなる。

上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)として上記ポリイソシアネート(C23)を使用する場合、ポリイソシアネートが水と反応することによりアミノ基を生成し、これがポリイソシアネートと反応するのであるが、(B)としてはポリイソシアネート以外のものを選択するのが好ましい。

#### (組成物)

本発明の組成物中において、求電子性基を2個以上有する化合物(B)と求核性基を2個以上有する化合物(C)の比率は、(B)中の求電子基1個に対し、(C)中の求核性基が、0.7~1.3であり、好ましくは、0.9~1.1である。この比率が0.7以上、あるいは1.3以下であると、硬化性の低下がな

く、硬化物の耐水性、機械的強度の低下もなく好ましい。(B)とヘテロ環含有化合物(A)の比率は、(B)中の求電子基1個に対し、(A)中のヘテロ環基が、0.01~1.0であり、好ましくは、0.05~0.8である。この比率が0.01以上、あるいは1.0以下では硬化性の低下がなく硬化物の耐水性、機械的強度の低下もなく好ましい。

ヘテロ環含有化合物(A)の添加量は、通常、硬化性組成物100重量部に對して0.1重量部から200重量部であり、好ましくは0.5重量部から100重量部、より好ましくは1重量部から50重量部である。添加量が0.1重量部未満になると硬化促進効果および粘度低減効果が不十分であり、200重量部を超えると、硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が低下する。

本発明の硬化性組成物には、硬化速度をより促進する目的で、必要により塩基性化合物(E)をさらに含有させることができる。

塩基性化合物(E)としては、3級アミン化合物(E1)、ソジウムメチラート、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸リチウム等のアルカリ化合物(E2)、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のルイス塩基化合物(E3)等が挙げられる。これらにうち好ましいものは、3級アミン化合物(E1)である。

上記の(E)として好ましい3級アミン化合物(E1)は、分子中に3級アミノ基を有する化合物であれば特に限定されない。例えば、炭素数3~20、アミノ基数1~4の脂肪族アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラエチルメチレンジアミン、テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコール(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン等；炭素数9~20、アミノ基数1~4の芳香族アミンとしては、ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアミノメチルフェノール(通称「DMP-10」)、トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール(通称「DMP-30」)等；

炭素数4～20、アミノ基数1～6の複素環化合物としては、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)モルホリン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(通称「DBU」)、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5(通称「DBN」)、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7(通称「DBA-DBU」)、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。

塩基性化合物(E)は、得ようとする硬化速度、可使時間に応じて、種類、添加量とも適宜選択すればよいが、通常、ヘテロ環含有化合物(A)100重量部に対して、0.1～50重量部程度添加されるのが好ましい。

硬化速度を速めるために、必要に応じて触媒を添加しても良い。複素環含有化合物(C21)やケチミン化合物(C22)の加水分解反応の触媒としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸及びジブチルチンジラウレート等が挙げられる。

加水分解で生じた1級または2級アミンと(B)の求電子基(好ましくはエポキシ基)との反応の触媒としては上記3級アミン類及びホスフィン類、トリフェニルホスフィントリブチルホスフィン等の炭素数3～30の炭化水素系ホスフィン等が挙げられる。このうちでは3級アミン類が好ましく、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族3級アミン類; N-メチルピロリジン, N, N'-ジメチルピペラジン等の脂環続3級アミン類; ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール等の芳香族3級アミン類等が特に好ましい。

本発明[1]の硬化性組成物には熱可塑性樹脂(G)及び/又は脱臭剤(H)を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂(G)としては、特に限定されないが、ゴム、汎用樹脂、エンジニアリングプラスチック、特殊エンジニアリングプラスチック等が挙げられる。ゴムは、液状であっても固体状であってもよく、天然ゴム及び合成ゴムが挙げられる。

合成ゴムとしては、ジエン系、オレフィン系、ビニル系、多硫化物系、含珪素

系、含フッ素系、ウレタン系、および含リン系が挙げられる。

ジエン系としては、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、メチルゴム、ブチルゴム、ポリペンタジエン、ニトリルゴム（アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／イソプレン共重合体）、スチレン／ブタジエンゴム（SBR）、アクリレート／ブタジエン共重合体、イソブチレン／イソプレン共重合体、アクリロニトリル／クロロプレン共重合体、クロロプレンゴム、ポリエチレン／ブチルグラフト共重合体、及びスチレン／ブタジエン／ビニルピリジン共重合体が挙げられる。

オレフィン系としては、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPT）、イソブチレン重合体、イソブチルエーテル重合体、ポリシクロペンテン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ブチルゴム、及びクロロスルホン化ポリエチレンが挙げられる。

ビニル系としては、アクリルゴム（アクリル酸エステル／アクリロニトリル共重合体）及びアクリル酸エステル／クロロエチルビニルエーテル共重合体が挙げられる。

多硫化物系としては、ポリアルキレンサルファイドゴム（エチレンサルファイド／プロピレンサルファイド共重合体）が挙げられる。

含珪素系としては、シリコーンゴム（アルキルシロキサン縮合物）が挙げられる。

含フッ素系としては、フッ素ゴム（トリフルオロクロロエチレン／ビニリデンフロライド共重合体、ヘキサフロロプロピレン／ビニリデンフロライド共重合体、ジヒドロパーフロロアルキルアクリレート重合体）、ニトロソゴム、およびポリフッ化チオカルボニルゴムが挙げられる。

ウレタン系としては、ポリエーテルウレタンゴムおよびポリエステルウレタンゴムが挙げられる。

含リン系としては、ポリフォスファゼンが挙げられる。

また、本発明におけるゴムには、クロロヒドリンゴム、ポリプロピレンオキシドゴム、およびポリエーテルポリエステルブロック共重合体も用いることができる。前記ブタジエン系ゴムはシス型またはトランス型のいずれであってもよい。



。

前記液状ゴムは、通常数平均分子量が2,000～10,000であって、ポリブタジエンまたはブタジエン／スチレン共重合体などの重合体鎖の末端に水酸基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基、イソシアネート基、あるいはハロゲン基等の官能基を有するものも挙げられる。

汎用樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等が挙げられる。

エンジニアリングプラスチックとしては、ポリアセタール、ナイロン、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、メチルペンテンポリマー、ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。

特殊エンジニアリングプラスチックとしては、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂等が挙げられる。

これらのうち、好ましいのは、ゴム、特殊エンジニアリングプラスチックであり、さらに好ましいのは、ポリエーテルスルホンである。必要に応じて、これらの樹脂の2種以上を混合使用することも可能である。

また、添加量としては重量比で、通常、化合物(B)：熱可塑性樹脂(G)＝1：0.01～2、好ましくは、1：0.1～1である。

脱臭剤(H)としては、特に限定されないが、活性炭、ゼオライト、シリカゾル、シリカゲル等が挙げられる。これらのうち、好ましいのは、ゼオライトである。また、添加量としては重量比で、ヘテロ環含有化合物(A)：脱臭剤(H)＝1：0.01～0.5、好ましくは、1：0.05～0.3である。

また、本発明の硬化性組成物には、更に必要に応じて、(1)シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の密着性向上剤、(2)ヒンダードアミン類、ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類、硫黄含有化合物等の酸化防止剤、(3)ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、サリチル酸エステル類、金属錯塩類等の紫外線吸収剤、(4)金属石けん類、重金属(例えば亜鉛、錫、鉛、

カドミウム等)の無機および有機塩類、有機錫化合物等の安定剤、(5)フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪酸エステル、エポキシ化大豆油、ひまし油、流動パラフィンアルキル多環芳香族炭化水素等の可塑剤、(6)パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、重合ワックス、密ロウ、鯨ロウ低分子量ポリオレフィン等のワックス類、(7)ベンジルアルコール、タール、ピッチェン等の非反応性希釈剤、(8)低分子脂肪族グリシジルエーテル、芳香族モノグリシジルエーテル等や(メタ)アクリレートエステル類等の反応性希釈剤、(9)炭酸カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、ベントナイト、クレー、セリサイト、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ガラス粉、ガラスバルーン、シラスバルーン、石炭粉、アクリル樹脂粉、フェノール樹脂粉、金属粉末、セラミック粉末、ゼオライト、スレート粉等の充填剤、(10)カーボンブラック、酸化チタン、赤色酸化鉄、鉛丹、パラレッド、紺青等の顔料または染料、(11)酢酸エチル、トルエン、アルコール類、エーテル類、ケトン類等の溶剤、(12)発泡剤、(13)脱水剤、例えばシランカップリング剤、モノイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物等が挙げられる。(14)帯電防止剤、(15)抗菌剤、(16)防かび剤、(17)粘度調整剤、(18)香料、(19)難燃剤、(20)触媒、例えばフェノール類や酸(21)レベリング剤、(22)分散剤(23)ラジカル重合開始剤等を添加することができる。これらのうち2種以上を併用することも可能である。これらの添加量は重量比で、通常(B):添加物=1.0:0.01~2であり、好ましくは1:0.02~1である。

#### (使用方法)

本発明の硬化性組成物の各成分の使用および貯蔵形態としては、以下の(1)~(3)が例示される。

(1)(A)、(B)、(C)を独立した3液の形で保存し、使用時に3成分を混合し硬化させる。〔(任意成分である塩基性化合物(E)は、第4成分として、単独で保存し、使用時に他の成分と混合して用いることも、(A)及び/又は(C)中に添加した形で保存することもできる。)〕

(2) (A) および (B) の混合物、及び (C) の独立した 2 液の形で保存し、使用時に該 2 成分を混合し硬化させる。〔(任意成分である塩基性化合物 (E) は、第 3 成分として、単独で保存し、使用時に他の成分と混合して用いることも、(C) 中に添加した形で保存することもできる。)〕

(3) (A)、(B)、(C) の混合物を 1 液の形で保存し、使用時はそのまま使用する。〔(任意成分である塩基性化合物 (E) は、第 2 成分として、単独で保存し、使用時に他の成分と混合して用いることも、混合物中に添加した形で保存することもできる。)〕

これらの使用及び貯蔵形態は、用途、目的、使用時の温度、湿度等の条件に応じて適宜選択することができる。低温下で用いる場合は、組成物の各成分の粘度を低く制御できるか否かの点で、(1)、(2) の形態が特に好ましい。

また本発明の組成物中の各成分の使用および貯蔵形態としては、求核性基を分子中に 2 個以上有する化合物 (C) としてポリアミノ化合物の前駆体 (C 2) を使用した場合、ポリアミノ化合物の前駆体 (C 2) は水との反応により 1 級または 2 級のアミノ基を生成する化合物であり水分との接触がなければ安定であるため、混合物中の水分を除去して一液の硬化性組成物として貯蔵することができる。この場合の混合物中の水分は、5.0% 以下であり、好ましくは 1.0% 以下である。さらに使用現場では、そのままの形態で使用可能である。

上記求核性基を分子中に 2 個以上有する化合物 (C) としてポリアミノ化合物の前駆体 (C 2) を使用しない場合は、(A)、(B) 及び (C) を混合すると (B) の硬化反応が開始されるので、上記 (1) 又は上記 (2) の形態で使用する。

本発明の硬化性組成物の製造方法としては、用いられる材料を混合、分散できる方法であれば特に限定されず、例えば、以下の方法等が例示される。

(i) ガラスビーカー、缶、プラスチックカップ等の適当な容器中にて、攪拌棒、へら等により手で混練する。

(i i) ダブルヘリカルリボン翼、ゲート翼等により混練する。

(i i i) プラネタリーミキサーにより混練する。

(i v) ビーズミルにより混練する。

(v) 3本ロールにより混練する。

(vi) エクストルーダー型混練押し出し機により混練する。

本発明の硬化性組成物の使用方法は、特に制限を受けないが、(1) 5℃以下の低温、(2) 5℃から40℃までの常温、(3) 40℃から200℃付近までの高温条件のいずれでも、化合物(C)の反応性を変えることにより実用的な条件での使用が可能となる。

(1)の条件としては、例えば寒冷地、冬場の屋外、冷蔵または冷凍倉庫内等の環境であり、脂肪族ポリアミンのような高反応性の化合物(C)を使うことで実用的な時間内での硬化が可能となる。

(2)の条件は、通常的环境であり、脂環式ポリアミン類のような中程度の反応性を持つ化合物(C)を使うことで硬化可能である。

また(3)の条件は、加熱を要する環境であり、どのような組成でも使用可能であるが、高反応性の化合物(C)を使うと可使時間が短くなり使いづらいため、芳香族ポリアミンのような反応性の低い化合物(C)を使うことで作業性が向上する。

上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)としてポリアミノ化合物の前駆体(C2)を使用する場合であって、硬化性組成物を一液硬化性組成物として使用する場合は、空気中の湿気やコンクリート等の基材からの湿気によって硬化させる一般的な方法以外に、使用直前に水を添加混合する方法や、スプレーによって空気中の湿気を巻き込むか、2流体型スプレーを使って、スプレーと同時に水を巻き込んでやる等の方法も可能である。

チオール基または-S<sup>-</sup>基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B)は、必要により更に塩基性化合物(E)を併用することができる。塩基性化合物を併用することにより、常温ないし低温での高速硬化性が向上する。

また、ヘテロ環含有化合物(A)中のヘテロ環基は、活性水素を有しないため、粘度が低く、また、硬化促進の目的で添加されるフェノール化合物、ポリアミン化合物のような刺激臭、ポリメルカプタン化合物のような特異臭もなく、粘度低減の目的で添加される低分子エポキシ基含有化合物に比べ皮膚刺激性が低く、作業性に優れている。

さらに、ヘテロ環含有化合物（A）は、硬化反応を通じて、硬化物のネットワーク構造中に組み込まれるため、硬化物の耐水性、耐薬品性、耐候性、機械的強度等の物性の低下を招くことがない。

## 〔2〕硬化剤

上記ヘテロ環含有化合物（A）と上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物（C）とを予め反応させた反応生成物（T1）は、上記求電子基を分子中に2個以上有する化合物（B）の硬化剤として有用である。上記反応生成物（T1）と上記求電子基を分子中に2個以上有する化合物（B）とは混合することにより、上記求電子基を分子中に2個以上有する化合物（B）の硬化反応を開始することができる。

本発明の〔2〕の硬化剤である反応生成物（T1）の製造方法は、（A）と（C）を反応させる方法であれば特に限定されないが、例えば、（A）と（C）とを、低温ないし室温下で、そのまま、または溶剤中で混合・反応させることにより得ることができる。

反応生成物（T1）を得るために、（A）と（C）を反応させる場合の比率は、（A）中のヘテロ環基：（C）中の求核性基＝0.01～1：1、好ましくは、0.05～0.8：1である。（A）中のヘテロ環基の比率が、1以下の場合、硬化物の耐薬品性や機械物性等が良好であり、0.01以上であると硬化速度が速くなる。

主成分である反応生成物（T1）は、チオール基を有するため、常温ないし低温でも高速で（B）好ましくは（B1）を硬化させることができる。

また、上記求核性基を分子中に2個以上有する化合物（C）がアミノ基を有するものである場合、アミノ基の一部または全部が（A）で変性されているため、通常のアミン系硬化剤に比べ皮膚刺激性が低い。さらに、同一分子中に、チオール基と塩基性のアミノ基をともに有することとなるため、チオール系硬化剤と塩基性物質を併用した場合に比べ、耐薬品性、耐水性、機械的強度等の物性に優れる。

反応生成物（T1）として、好ましいのは、分子中にチオール基及び／又は1

級アミノ基および／もしくは２級アミノ基に由来する活性水素を２個～６個有する化合物である。反応生成物（Ｔ１）の活性水素当量は、通常５０～５００であり、好ましいのは５０～３５０である。活性水素当量が、５００を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐薬品性、機械的強度等の物性が悪くなり、一方、活性水素当量が５０以下のものを合成するのは困難である。

反応生成物（Ｔ１）を（Ｂ）好ましくは（Ｂ１）の硬化剤として使用する場合、ポリエポキシサイド中のエポキシ基の数と硬化剤中の活性水素の当量比は、通常０．５～５．０であり、好ましくは、０．７～２．０である。

チオール基または－Ｓ－基と反応する求電子基を分子中に２個以上有する化合物（Ｂ）を含有する組成物中に添加することにより、該組成物の硬化速度を著しく向上させることができる。かかる硬化促進効果は、組成物中の化合物が有するアミノ基と（Ａ）中のヘテロ環基の反応性が高く、さらに反応によって発生するチオール基と組成物中の化合物が有する求電子基の反応性が高いためと考えられる。

### 〔３〕硬化物

本発明の〔３〕は、〔１〕の硬化性組成物を混合させてなる硬化物、及び一液硬化性組成物を水で硬化させてなる硬化物である。硬化温度は好ましくは－２５℃以上であり、低温でも硬化する。温度が高いほど速い硬化性を示す。さらに好ましくは０～１００℃であり、特に好ましくは５～４０℃である。一液硬化性組成物は空気中の水分（湿度）と接触し硬化が生じる。湿度条件は好ましくは２０～１００％Ｒ．Ｈ．であり、特に好ましくは３０～８０％Ｒ．Ｈ．である。硬化時間は数分～１００時間である。これらの硬化物は、耐水性、耐薬品性、機械的物性、接着性等の物性に優れる。

### 発明の実施のための最良の形態

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、部は重量部を表わす。

また、試験方法は以下の通りである。

(i) 指触乾燥時間：表2及び表3に示す配合の組成物を、ガラス板上に膜厚500 $\mu$ mで塗布し、25℃、65%RHまたは0℃、30%RHの雰囲気中に置き、塗膜表面にべたつきがなくなるまでの時間を測定した。

(ii) 引張強度：表2及び表3に示す配合の組成物を25℃、65%RHの雰囲気下で7日間放置し、硬化させた後、25℃での引張強度および伸びを測定した。

(iii) 碁盤目試験：表2及び表3に示す配合の組成物を十分洗浄した冷間圧延鋼板上に50 $\mu$ mの厚さに塗布し、25℃、65%RHの雰囲気下で7日間放置し、硬化させた後、JIS A 5400に規定された方法に従って碁盤目試験を行った。

(iv) 耐水性：表2および表3に示す配合の組成物を25℃、65%RHの雰囲気下で7日間放置し、硬化させた。この硬化物を、室温下蒸留水に30日間浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定した。

(v) 耐酸性：表2および表3に示す配合の組成物を25℃、65%RHの雰囲気下で7日間放置し、硬化させた。この硬化物を、室温下5%硫酸水溶液に30日間浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定した。

(vi) 粘度：25℃又は0℃で2時間温調した後、温調温度と同温度下B型粘度計にて測定した。製造例1～9、実施例17～19、比較例12～14は25℃下、実施例1～16及び比較例1～11は0℃下で粘度を測定した。

#### 製造例1

反応容器に二硫化炭素90部と臭化リチウム5部、テトラヒドロフラン(THF)120部を仕込んで攪拌溶解した後、58部のプロピレンオキサイド(PO)を20℃以下に保ちながら滴下した後、40℃で5時間熟成した。減圧下で、THF及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、粘度25mPa・s、ヘテロ環基当量135の淡黄色液体のヘテロ環化合物(A-1)を得た。ヘテロ環化合物(A-1)の構造は、表1のNo. 1であると推定される。

#### 製造例2

反応容器に二硫化炭素 90 部と塩化リチウム 5 部、THF 140 部を仕込んで攪拌溶解した後、140 部のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（エポキシ当量 140）を 20℃以下に保ちながら滴下した後、40℃で 5 時間熟成した。減圧下で、THF 及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、粘度 130 mPa・s、ヘテロ環基当量 218 の淡黄色液体のヘテロ環化合物（A-2）を得た。ヘテロ環化合物（A-2）の構造は、表 1 の No. 2 であると推定される。

### 製造例 3

反応容器に二硫化炭素 90 部と臭化リチウム 5 部、THF 120 部を仕込んで攪拌溶解した後、58 部のトリメチレンオキサイドを 20℃以下に保ちながら滴下した後、40℃で 5 時間熟成した。減圧下で、THF および過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、粘度 40 mPa・s、ヘテロ環基当量 140 の微黄色液体のヘテロ環化合物（A-3）を得た。ヘテロ環化合物（A-3）の構造は、表 1 の No. 3 であると推定される。

### 製造例 4

反応容器に二硫化炭素 117 部、グリシジルメタクリレート 219 部、塩化リチウム 5.3 部、THF 120 部とを仕込んで攪拌溶解した後、グリシジルメタクリレート 219 部を 25℃以下に保ちながら滴下した後、40℃で 5 時間熟成した。減圧下で、THF 及び過剰の二硫化炭素を留去した後、ろ過して、粘度 31 mPa・s、ヘテロ環基当量 218 の微黄色液体のヘテロ環化合物（A-4）を得た。ヘテロ環化合物（A-4）の構造は、表 1 の No. 4 であると推定される。

### 実施例 1～9、比較例 1～6

表 2 に示した配合量で、各成分を混合、攪拌し、前記の (i)～(vi) の性能評価試験を行った。結果を表 2 に示した。なお、チオール基若しくは  $-S^-$  基と反応する求電子基を分子中に 2 個以上有する化合物 (B) としては、次のもの



を使用した。

ポリエポキシサイド (B 1) ; ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (油化シェルエポキシ社製「エピコート 8 2 8」 ; エポキシ当量 1 9 0 , 粘度 1 1 , 0 0 0 m P a · s ) ( B - 1 )

ポリイソシアネート (B 2) ; 4 , 4' - M D I ( B - 2 )

ポリ酸無水物 (B 3) ; 無水ピロメリット酸 (B - 3)

ポリオキサゾリジン (B 5) ; 2 - ( 1 , 3 - オキサゾリジン - 3 - イル ) - エタノールと H D I との反応によって得られたポリオキサゾリジン ( B - 5 )

表 2

		実 施 例										比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	
配 合 量 ・ 部	ヘテロ環化合物	A-1	5	10	5			5	10	5							
		A-2				8											
		A-3															
	リタリルジアン (C-1)	35	37	35	35	37	35	37	35	35	34	34	34	34	34	34	
	フェノール										1.7						
	ノニルフェノール											3.4					
	DMP-10 (B-1)			5													
	チオール基又は -S-基と反応 する求電子基を 分子中に2以上 有する化合物	190	190	190	190	190		125			190	190	190				
	B-1																
	B-2							125	125					125			
B-3									109								
B-5										229				109		229	
粘度 (Pa・s)		52	45	55	60	48	180	160	172	185	62	60	68	固体	固体	180	
0℃指触乾燥時間 (分)		120	45	15	25	75	100	60	210	190	残り	360	420	540	残り	540	
25℃指触乾燥時間 (分)		25	10	3	5	15	20	15	65	45	150	50	90	100	150	110	
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		550	640	690	750	580	630	650	560	630	450	520	480	460	430	470	
伸び (%)		8	15	18	25	12	28	25	7	15	4	5	6	6	5	7	
着盤目試験		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
耐水性 (wt%)		+0.3	+0.2	+0.3	+0.2	+0.3	+0.3	+0.3	+0.3	+0.4	+0.5	+0.4	+0.5	+0.6	+0.6	+0.5	
耐酸性 (wt%)		+0.9	+0.5	+0.6	+0.4	+0.7	+0.6	+0.5	+0.8	+0.6	崩壊	+1.9	+2.1	+2.3	+1.9	+1.8	

## 製造例 5

反応容器にメタキシリレンジアミン 1 3 6 部とトルエン 1 2 0 部を仕込んだ後、1 3 5 部のヘテロ環化合物 (A-1) を 2 0 °C 以下に保ちながら滴下した後、4 0 °C で 5 時間熟成した。減圧下で、トルエンを留去し、粘度 1, 2 0 0 m P a · s、活性水素当量 9 0 の淡黄色液体の反応生成物 (T-1) を得た。

## 製造例 6

反応容器にトリエチレンテトラミン 1 4 6 部とトルエン 1 2 0 部を仕込んだ後、2 7 0 部のヘテロ環化合物 (A-1) を 2 0 °C 以下に保ちながら滴下した後、4 0 °C で 5 時間熟成した。減圧下で、トルエンを留去し、粘度 1, 4 0 0 m P a · s、活性水素当量 9 5 の淡黄色液体の反応生成物 (T-2) を得た。

## 実施例 1 0 ~ 1 3、比較例 7 ~ 9

表 3 に示した配合量で、各成分を混合、攪拌し、前記の (i) ~ (v i) の性能評価試験を行った。結果を表 3 に示した。なお、表 3 中の「リアクト C A-1 0 1」(三洋化成工業社製) は、活性水素当量 7 5、粘度 2, 1 0 0 m P a · s (2 5 °C、B 型粘度計で測定) のマンニッヒ変性型ポリアミン化合物、「カプキユア 3-8 0 0」(ヘンケル社製) は、活性水素当量 2 8 0、粘度 1, 8 0 0 m P a · s (2 5 °C、B 型粘度計で測定) のポリメルカプタン化合物である。

表 3

	実 施 例				比 較 例			
	1 0	1 1	1 2	1 3	7	8	9	
配 合 量 ・ 部	化合物 (T-1)	3 2						
	化合物 (T-2)			3 3	3 3			
	リアクトCA-1 0 1				2 8			
	カプキュア3-8 0 0					6 0	4 3	
	トリスジメチルアミノメチ ルフエノール (B-2)		5		5	5	5	
	エピコート8 2 8 (B-1)	6 8	6 8	6 7	6 7	7 2	4 0	5 7
	粘度 (P a ・ s)	1 0 2	1 1 5	1 0 5	1 1 0	1 4 2	1 5 0	1 2 8
0℃ 指触乾燥時間 (分)	6 0	2 0	5 0	3 0	3 4 0	4 5	4 0	
2 5℃ 指触乾燥時間 (分)	1 0	4	8	2	3 5	1 0	3	
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	7 2 0	6 8 0	7 4 0	6 5 0	5 8 0	4 5 0	5 2 0	
伸び (%)	2 5	3 2	2 7	2 2	5	1 5	2 1	
基盤目試験	100/100	100/100	100/100	100/100	95/100	90/100	100/100	
耐水性 (wt%)	+0.3	+0.2	+0.2	+0.4	+0.4	+2.8	+2.2	
耐酸性 (wt%)	+0.8	+0.9	+0.7	+0.6	+0.8	+7.4	+5.8	

これらの結果より、[1]の硬化性組成物と、本発明[2]の硬化剤を用いた組成物、およびそれぞれの硬化物[3]は、常温ないし低温下での硬化性に優れ、また、粘度が低く作業性に優れ、さらに、硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度、接着性等の物性が良好であることがわかる。

次に、求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)としてポリアミノ化合物の前駆体(C2)を使用した場合の本発明の一液硬化性組成物の実施例を以下に示すが、これらの実施例に限定されるものではない。なお、部は重量部を表わす。

#### 製造例7

攪拌装置、加熱装置、冷却管および分水器付還流管を備えた反応容器に、「エピコート828」1000部、トルエン2000部、メタクリル酸1086部、トリフェニルホスフィン20部、ヒドロキノン1.1部を仕込んで液中に空気を通しながら加熱し、100℃で6時間反応後、酸価が101となったため、ほぼ100%反応が進行していることを確認した。

次に反応容器内にパラトルエンスルホン酸20部を加えて加熱し122℃となったところで還流が始まった。水の留出を確認しながら還流を10時間続け、弱酸価29となったところで冷却した。容器内に30%水酸化ナトリウム水溶液600部を加えて攪拌、静置、水層分離後、イオン交換水2000部でさらに洗浄、分離後、液中に空気を通気しながらトルエンを減圧留去し、けい藻土(昭和化学工業(株)製;セライト#600)10部を濾過助剤として濾過し中間体M-1を得た。中間体M-1は、数平均分子量675、メタクリレート基1個当たりの分子量175、粘度(25℃;B型粘度計)4350mPa・sであった。

同様の反応容器に中間体M-1;1000部とモノエタノールアミン518部、ヒドロキノン1.0部を投入し、液中に空気を通気しながら40℃で8時間反応させたところ、モノエタノールアミンが、メタクリレート基に対してほぼ100%消費されていることがGCによって確認できた。その後、液中に窒素を通気しながら、100℃×10mmHg×5時間でモノエタノールアミンを留去し中間体MAA-1を得た。中間体MAA-1は、数平均分子量895、ヒドロキシエチルイミノ基1個当たりの分子量248、粘度(25℃;B型粘度計)18300mPa・sであった。

同様の反応容器に中間体MAA-1;1000部、メチルエチルケトン875

部、トルエン2000部を仕込み、窒素置換後、常圧還流下脱水反応を行った。水の留出量を観測しながら反応を14時間進行させGCでメチルエチルケトン量を測定したところ、ヒドロキシルイミノ基相当量の消費が確認できた。次に、トルエンと過剰のメチルエチルケトンを減圧留去したのち、けい藻土（昭和化学工業社製；セライト#600）10部を濾過助剤として濾過して、複素環含有化合物（OXZ）を得た。

複素環含有化合物（OXZ）は、数平均分子量1090、複素環基1個当たりの分子量305、粘度（25℃；B型粘度計）7600mPa・sの黄褐色液体であった。

#### 製造例8

攪拌装置、加熱装置、冷却管および分水器付還流管を備えた反応容器にエチレンジアミン1000部、メチルエチルケトン2000部、トルエン2000部を仕込み、容器内を窒素置換した後120～130℃で12時間還流脱水反応させた。

反応の進行とともに生成する水は逐次取り除いて、反応の進行をスムーズにした。反応終了後、過剰のメチルエチルケトンを減圧下で留去し、ケチミン化合物KTNを得た。

ケチミン化合物KTNは、ケチミン基1個当たりの分子量84、粘度210mPa・sの黄褐色液体であった。

#### 製造例9

攪拌装置、加熱装置、冷却管を備えた反応容器にトリメチロールプロパン134部、4,4'-MDI654部、ジブチルチンジラウレート8.0部を仕込み、窒素気流下、80℃で5時間反応し、イソシアネート含量を測定したところ、99%以上消費されていることが判明したため冷却した。得られたポリイソシアネート（PIC）は、イソシアネート基1個当たりの分子量が263、粘度1990mPa・sの淡黄色透明液体であった。

実施例 14～16、比較例 10 および 11

これらのオキサゾリジン、ケチミン及びポリイソシアネートにつき、表 4 のような配合にて下記項目について評価した。ポリエポキシサイドとしては、エピコート 828（油化シェルエポキシ製）を用いた。

(i) 保存安定性：表 4 に示す配合の組成物を窒素置換した密閉容器中にいれ、25℃の雰囲気下に 6 か月放置したときの組成物の状態を観察し、流動性を保持しているものは○、ゲル化したものは×とした。

指触乾燥時間、引張強度、基盤目試験、耐水性及び耐酸性については、実施例 1～13 と同様にして評価を行った。

表 4

	実 施 例			比 較 例	
	14	15	16	10	11
複素環化合物 (OXZ)	280				
ケチミン化合物 (KTN)		75		84	84
ポリイソシアネート (PIC)			250		
ヘテロ環化合物 (A-I)	15	12	15		
フェノール					4
エポコート 828 (B-I)	190	190	190	190	190
粘度 (Pa・s)	55	65	26	85	80
保存安定性	○	○	○	○	○
0℃ 指触乾燥時間 (分)	650	810	1100	残り残る	2400
25℃ 指触乾燥時間 (分)	200	250	340	600	420
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	510	590	550	210	450
伸び (%)	25	32	27	45	15
基盤目試験	100/100	100/100	100/100	95/100	90/100
耐水性 (wt%)	+0.3	+0.2	+0.2	+2.4	+1.8
耐酸性 (wt%)	+0.8	+0.9	+0.7	溶出崩壊	+5.4

実施例 14 乃至 16 で示した本発明の一液樹脂組成物は、いずれも良好な貯蔵安定性を示し、ケチミン化合物のみを硬化剤として用いた一液樹脂組成物（比較例 10、11）に比べ速い硬化速度を示した。

#### 実施例 17～19、比較例 12～14

次に、表 5 のような配合の組成物について、下記項目について評価した。

(i) 粘度：表 5 中の組成を混合溶解後、B 型粘度計を使って 25℃で粘度を測定した。

(ii) ガラス転移温度：表 5 中の組成を混合溶解後、離型剤を塗布したガラス板に厚さ 20  $\mu\text{m}$  で塗布し、80℃×3 時間、120℃×3 時間、150℃×5 時間乾燥硬化させたのち剥離して得られたフィルムを試料として、動的粘弾性測定（振動周波数 6.28 rad/秒、昇温速度 5℃/分）で測定した。

(iii) 吸水率：(ii) と同様に作成した試料を、JIS 7114 に準拠して、次の 2 種の条件で処理したのちの重量変化率を測定した。

処理条件 23℃の水に 7 日間浸漬、沸騰水に 30 分。

(iv) 電気特性：(ii) と同様に作成した試料を、JIS C 6481 に準拠して、誘電率（1MHz）、誘電損失（1MHz）、表面抵抗、体積抵抗を測定した。

(v)ピール強度：(ii) と同様に厚み 5 mm で作成した硬化樹脂板を 500 g/L のクロム酸水溶液に 70℃で 15 分間浸漬して粗化して、中和・洗浄後、パラジウム触媒を付与した。これを以下の無電解メッキ液に 11 時間浸漬して 25  $\mu\text{m}$  厚の無電解銅メッキを施した。この試料を JIS C 6481 に準拠してピール強度を測定した。

#### 無電解メッキ液組成

銅 ( $\text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}$ )	0.06 モル/L
ホルマリン	0.30 モル/L
苛性ソーダ	0.35 モル/L
EDTA	0.12 モル/L
(エチレンジアミン 4 酢酸)	



添加剤

少々

メッキ液温度

70℃

メッキ液pH

12.4

(v i) 力学特性: (i i) と同様に作成した試料をJ I S K 7127に準拠して、破断強度、破断距離、弾性係数を測定した。

(v i i) エリクセン: 鋼板を使って (i i) と同様に試料を作成し、フィルム付きの鋼板をJ I S A 5400に準拠してエリクセンを測定した。

表5

配 合 量 ・ 部	実 施 例				比 較 例			
	17	18	19		12	13	14	
フェノールノボラック					337			
ジエチルトリレンジアミン (C-1)	182	175	175			180	180	
ポリエーテルスルフォン (G)			250				400	
n-メチルピロリドン							435	
1-ブチルパーオキシベンゾエート	14.7	14.1	14.1					
ヘテロ環化合物 (A-4)	293	281	281					
スエポキシESCNC220-L		530	530		662	820	820	
エポコート828 (B-1)	510							
混合後粘度 (Pa・s)	0.12	0.34	0.84		固体	固体	0.79	
ガラス転移温度 (°C)	172	184	204		168	175	189	
吸水率 (%)	0.09	0.10	0.07		0.21	0.27	0.17	
沸騰水×30分	0.17	0.17	0.10		0.42	0.55	0.33	
電気特性	2.9	2.9	3.2		3.6	3.5	3.6	
誘電率	0.02	0.02	0.02		0.03	0.03	0.04	
誘電損失	7.1x10 <sup>-3</sup>	7.0x10 <sup>-3</sup>	8.1x10 <sup>-3</sup>		2.6x10 <sup>-3</sup>	2.1x10 <sup>-3</sup>	2.4x10 <sup>-3</sup>	
表面抵抗 (Ωcm)	4.7x10 <sup>16</sup>	4.1x10 <sup>16</sup>	4.5x10 <sup>16</sup>		2.0x10 <sup>16</sup>	2.1x10 <sup>16</sup>	2.1x10 <sup>16</sup>	
体積抵抗 (Ωcm)	1.8	1.9	1.7		0.9	0.8	1.0	
ピール強度 (kgf/cm)	5.62	6.01	7.22		4.85	5.12	5.60	
力学特性	5.3	4.4	11.3		2.3	2.0	2.9	
破断強度 (MPa)	3.6	4.1	4.3		2.5	2.4	2.6	
破断伸び率 (%)	2.4	2.2	8.6		1.4	1.1	3.1	
弾性係数 (GPa)								
エリクセン (mm)								

評 価 結 果

本発明〔１〕の硬化性組成物、〔２〕の硬化剤、及び〔３〕の硬化物は、下記の効果を奏する。

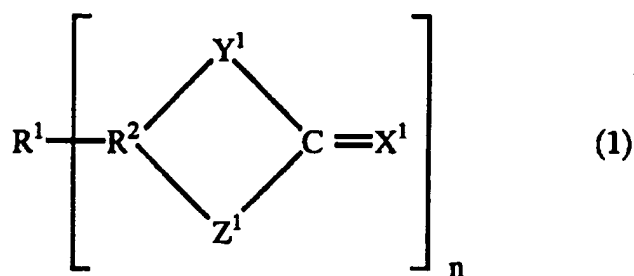
- （１）常温で高速硬化性を有し、 $-20 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の低温でも迅速に硬化する。
- （２）硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的物性、接着性等の物性に優れる。
- （３）粘度が低く、低臭気で、フェノールやノニルフェノール、ビスフェノールＡ等の環境ホルモンのような人体に有害な物質を含まず、皮膚刺激性も少ないため作業性に優れる。

#### 産業上の利用可能性

上記の効果を奏することから、本発明〔１〕の硬化性組成物、〔２〕の硬化剤、及び〔３〕の硬化物は、（ｉ）重防食塗料、防食コーティング剤、塗り床用コーティング剤、外装用塗料、自動車用（電着）塗料、粉体塗料、プライマー等の塗料・コーティング剤、（ｉｉ）構造用接着剤、弾性接着剤、溶剤型反応性接着剤、粘接着剤、感圧接着剤等の接着剤、（ｉｉｉ）シーリング剤、（ｉｖ）コンクリート用補修注入剤、（ｖ）繊維強化積層物等の積層物用マトリクス樹脂、（ｖｉ）注型絶縁材、半導体用封止剤、層間絶縁材、エッチングレジスト材、メッキレジスト、ソルダーレジスト等のエレクトロニクス用材料、（ｖｉｉ）補修用パテ、（ｖｉｉｉ）その他含浸、注入、成型等に使用される樹脂等として有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表されるヘテロ環含有化合物(A)、チオール基若しくは-S<sup>-</sup>基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B)、及び、求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)からなることを特徴とする硬化性組成物。



[式(1)中、nは1～10の整数、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>及びZ<sup>1</sup>は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子；R<sup>1</sup>は環状エーテル基含有化合物(D)の残基又は水素原子；R<sup>2</sup>は炭素数2～10の炭化水素基である。]

2. 求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)は、ポリアミノ化合物(C1)及びその前駆体(C2)、ポリオール(F)並びにポリチオール(C3)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の硬化性組成物。

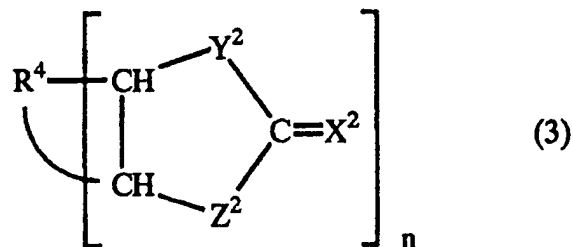
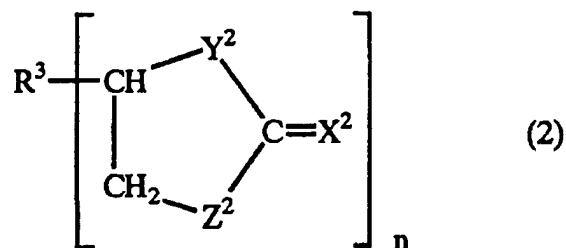
3. 該(B)の求電子基が、エポキシ基、イソシアネート基、酸無水物基、酸ハライド基、オキサゾリン基、環状カーボネート基、不飽和カルボン酸基及びアリール基からなる群から選ばれる基の少なくとも1種である請求項1記載の硬化性組成物。

4. 該(B)が、ポリエポキシサイド(B1)、ポリイソシアネート(B2)、ポリ酸無水物(B3)、ポリ酸ハライド(B4)、ポリオキサゾリン(B5)、ポリ環状カーボネート(B6)、不飽和カルボン酸ポリエステル(B7)及びポリ

アリル化合物（B 8）からなる群から選ばれる化合物の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の硬化性組成物。

5. 該（B 1）がグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、鎖状脂肪族エポキシサイド及び脂環式エポキシサイドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載の硬化性組成物。

6. 該（A）が、下記一般式（2）又は（3）で表されるヘテロ環含有化合物（A 1）である請求項 1 記載の硬化性組成物。



〔式（2）中、 $n$  は 1 ～ 10 の整数、 $\text{X}^2$  は硫黄原子、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Z}^2$  の一方が硫黄原子で他方が酸素原子； $\text{R}^3$  はポリエポキシサイド（B 1）またはモノエポキシサイド（d 1 1）の残基である。〕

式（3）中、 $\text{R}^4$  は脂環式エポキシサイド（D 1 1 - 5）の残基である。〕

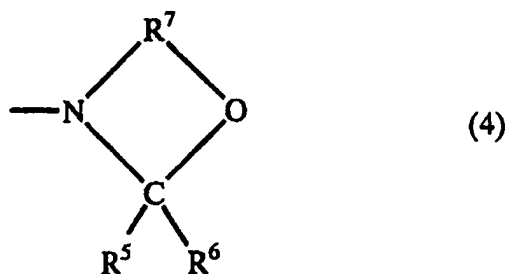
7. 該（A）の 25℃における粘度が、1000 mPa・s 以下である請求項 1 記載の硬化性組成物。

8. 該(C)が、ポリアミノ化合物(C1)又はその前駆体(C2)である請求項2記載の硬化性組成物。

9. 硬化性組成物は一液硬化性組成物であって、  
該(C)が、ポリアミノ化合物の前駆体(C2)であり、水との反応により1級または2級のアミノ基を生成する化合物である請求項8記載の硬化性組成物。

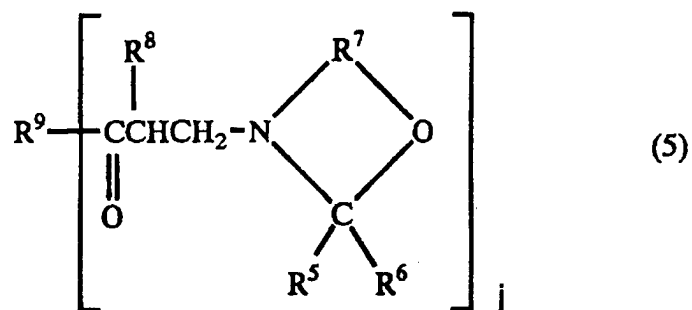
10. 該(C2)が、1級または2級アミンとカルボニル化合物の脱水縮合物である請求項9記載の硬化性組成物。

11. 該(C2)が、分子内に下記一般式(4)で示される複素環基を少なくとも2個有する複素環含有化合物(C21)である請求項9記載の硬化性組成物。



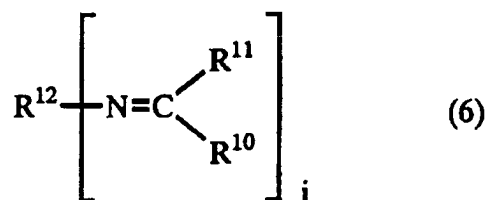
(式中、 $R^5$  と  $R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖もしくは分岐の炭素数1～6のアルキル若しくはアルケニル基、又は炭素数6～10のアリール基若しくはアラルキル基であり、 $R^5$  と  $R^6$  が結合して炭素数5～7のシクロアルキル環を形成していてもよい。 $R^7$  は炭素数1～10のアルキレン基を表す。)

12. 該化合物(C21)が、下記一般式(5)で示される請求項11記載の硬化性組成物。



(式中、j は2～10の整数、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は一般式(4)におけるものと同じである。R<sup>8</sup>は水素原子又はメチル基である。R<sup>9</sup>はポリアミノ化合物(C1)またはポリオール化合物(F)の残基である。)

13. 該化合物(C2)が、下記一般式(6)で表されるケチミン化合物(C22)である請求項9記載の硬化性組成物。



(式中、i は2～10の整数；R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基もしくはアルケニル基、または炭素数6～8のアリール基もしくはアラルキル基であり、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>が結合して炭素数5～7のシクロアルキル環を形成していてもよい。R<sup>12</sup>はポリアミノ化合物(C1)の残基を示す。)

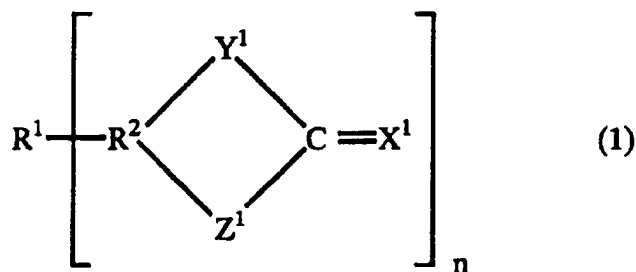
14. 該(A)と(C)を予め反応させてなる請求項1記載の硬化性組成物。

15. 該(A)及び(C)は、(A)と(C)との反応生成物(T1)として含有されることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

16. さらに塩基性化合物 (E)、熱可塑性樹脂 (G)、脱臭剤 (H)、密着性向上剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、可塑剤、ワックス、非反応性希釈剤、充填剤、顔料、染料、溶剤、発泡剤、脱水剤、帯電防止剤、抗菌剤、防黴剤、粘度調整剤、香料、難燃剤、レベリング剤、分散剤及び触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1～15何れか1項記載の硬化性組成物。

17. 請求項1又は15記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

18. 下記一般式(1)で表されるヘテロ環含有化合物(A)と求核性基を分子中に2個以上有する化合物(C)との反応生成物(T1)からなる、チオール基若しくは $-S^-$ 基と反応する求電子基を分子中に2個以上有する化合物(B)用の硬化剤。



[式(1)中、nは1～10の整数、 $X^1$ 、 $Y^1$ 及び $Z^1$ は、それぞれ独立に酸素又は硫黄原子； $R^1$ は環状エーテル基含有化合物(D)の残基又は水素原子； $R^2$ は炭素数2～10の炭化水素基である。]

19. 請求項1記載の硬化性組成物を主成分とすることを特徴とする塗料・コーティング剤、接着剤、シーリング剤、コンクリート用補修注入剤、積層物用マトリクス樹脂、エレクトロニクス用材料、補修用パテ、又は、含浸、注入若しくは成型用樹脂。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01519

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> C08G59/40, C08G18/28, C08G67/04, C08G73/02, C08G64/20, C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C08G59/40-66, C08G18/28-38, C08G67/04, C08G73/02, C08G64/20, C08G63/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-188744, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 July, 1997 (22. 07. 97), Claims & US, 5837785, A & DE, 19627469, A1	1-19
A	JP, 9-194819, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29. 07. 97), Claims (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 June, 1999 (22. 06. 99)Date of mailing of the international search report  
29 June, 1999 (29. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01519

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08G59/40, C08G18/28, C08G67/04, C08G73/02,  
C08G64/20, C08G63/78

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08G59/40-66, C08G18/28-38, C08G67/04,  
C08G73/02, C08G64/20, C08G63/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-188744, A (三洋化成工業株式会社), 22. 7 月. 1997 (22. 07. 97), 特許請求の範囲 & US, 58 37785, A&DE, 19627469, A1	1-19
A	J P, 9-194819, A (東洋インキ製造株式会社), 29. 7月. 1997 (29. 07. 97), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 99

国際調査報告の発送日

29.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455